



TITLE:

Magnetic MAX phases: Itinerant electron magnetism of pure and Mn-doped Cr-based MAX phases(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Liu, Zhongsheng

CITATION:

Liu, Zhongsheng. Magnetic MAX phases: Itinerant electron magnetism of pure and Mn-doped Cr-based MAX phases. 京都大学, 2015, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2015-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k18988>

RIGHT:

許諾条件により本文は2016/03/23に公開; 許諾条件により要旨は2015/06/23に公開

京都大学	博士（工学）	氏名	刘 钟升
論文題目	Magnetic MAX phases: Itinerant electron magnetism of pure and Mn-doped Cr-based MAX phases（磁性 MAX 相：Cr 系 MAX 相およびその Mn 置換系の遍歴電子磁性）		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>本論文は、金属とセラミックスの性質を合わせ持つ層状遷移金属炭化物・窒化物、いわゆる MAX 相、のバルク平衡相において磁性を発現させることを目標として、その磁氣的性質および可能な磁性を基礎的な観点から論じたものである。特に、クロムを含む MAX 相化合物およびそのマンガン置換系の磁性を扱い、6 章から構成されている。</p> <p>第 1 章は序論であり、これまでに合成された MAX 相の情報を整理し、その結晶構造や過去に報告された物性をまとめている。特に本論文での研究対象である、クロムを含む MAX 相に対しては、その電子物性が網羅的に述べられている。また、局在磁性との対照を念頭に、金属で観測される磁性の特徴や問題点がコンパクトに述べられている。</p> <p>第 2 章は実験方法であり、試料作製法や物性評価法等が述べられている。本論文で議論されている MAX 相化合物の試料は全て固相反応法で作られた多結晶である。</p> <p>第 3 章ではクロムを含む MAX 相炭化物（Cr₂AlC, Cr₂GaC, Cr₂GeC）の磁性が議論されている。MAX 相は Mn_{n+1}AX_n の一般式を持つ化合物であり、多くの場合 n = 1 である。遷移金属元素 M が 3d 遷移金属の場合、Cr より軽い元素に対してのみ安定相が存在する。そこでまず、クロム系炭化物 Cr₂AC, の磁性が調べられた。その結果、これらの物質は典型的な相関電子金属であり、また全温度域でパウリ常磁性を示すことが明らかにされた。特に、Cr₂AlC と Cr₂GaC に対しては核磁気共鳴実験が行われ、最低温度でも長距離磁気秩序が現れないことが微視的にも確かめられた。この結果は多くの第一原理計算の予言（磁氣的基底状態を予言）とは全く異なるが、その理由も議論されている。また、ウィルソン比や門脇ウッズ比なども議論され、これらの物質で電子相関が重要であることが述べられている。各物質の交換増強の程度は異なり、Cr₂GeC が既知の MAX 相中で最も強く交換増強されていることが明らかにされた。</p> <p>第 4 章では、存在が知られている唯一のクロム系 MAX 相窒化物である Cr₂GaN の磁性が議論されている。この物質は 170 K 以下でスピン密度波状態に転移することが明らかにされた。電気抵抗や磁化率の温度依存性はスピン密度波転移を示す典型物質である金属クロムとよく似たふるまいをする。これは転移点以下で状態密度に（部分的な）ギャップが形成されることに対応すると解釈される。核磁気共鳴やミュオンスピン緩和の実験も行われ、微視的にもスピン密度波状態が検証された。この物質に対しては電子状態計算も行われ、その結果によると、Cr₂GaN は 2 次元電子系特有のフェルミ面を持ち、そのネスティングがスピン密度波転移の起源として示唆された。窒化物 Cr₂GaN が磁気転移を示すのに対し、炭化物 Cr₂GaC が磁気秩序を示さないことは興味深いが、その理由についてもいくつかの類推が行われている。</p> <p>第 5 章では、磁性の発現を目的に Cr₂AlC, Cr₂GaC, Cr₂GeC のクロムサイトをマンガンに置換し、その固溶限の決定、磁性の測定がなされた。その結果、Cr₂GeC 系ではマンガン置換により強磁性が誘起されることが明らかにされた。すなわち、キュリ</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	刘 钟升
<p>一温度と自発磁化はマンガンの組成にほぼ比例して増大し、キュリー温度はマンガンの固溶限付近の組成で 270 K 程度に及ぶことが見出された．このことは Cr_2GeC が強磁性量子臨界点近傍に位置することも示唆している．常磁性磁気モーメントと自発磁気モーメントの比が 1 より著しく大きく、またマンガンの組成に強く依存することから、この強磁性は典型的な遍歴電子強磁性であることが議論された．また、高橋が提唱するスピンのゆらぎの理論を用いて飽和磁化、キュリー温度、アロットプロットの係数からスピンのゆらぎのスペクトルのエネルギー幅、運動量幅に対応する T_0 および T_A を評価し、常磁性磁気モーメントと自発磁気モーメントの比を高橋が提唱する理論式（一般化されたローズ-ウォルワーズプロットあるいは出口-高橋プロット）と比較した．その結果、大雑把には理論に従うものの、定量的な一致はあまりよくないことがわかった．この原因としては、理論が等方的な磁性体を仮定しているのに対し、MAX 相ではその結晶構造の特徴から磁性が異方的になり、その結果として磁気秩序が等方的磁性体に比べて抑制されている可能性が指摘された．また、Cr_2GaC に対しても同様なマンガン置換が試みられたが、結果は Cr_2GeC 系と全く異なるものであった．すなわち、マンガンの置換に伴い Cr_2GaC では反強磁性的な相関が誘起されることが明らかにされた．ただし、低温まで長距離磁気秩序は示さない．Ge 系と Ga 系がマンガン置換に対して全く異なる応答をする理由は明らかではないが、第 4 章で述べられているように、Ga 系の窒化物ではフェルミ面のネスティングでスピン密度波状態が実現すると考えられるので、類似の電子構造をもつと考えられる Ga 系の炭化物でも同種の反強磁性的な相関が発達するものの、何らかの理由で磁気秩序が抑制されていると考えるのが妥当である．さらに、Cr_2AlC 系でも同様なマンガン置換効果が調べられ、クロムの 3d バンドの交換増強はほとんど起こらず、ドーピングされたマンガンはほぼ独立な局在磁性不純物としてふるまうことが明らかにされた．Al 系のみで交換増強が観測されない理由としては母物質の Cr_2AlC が最も磁気不安定点から遠いという事実と関連していると考えられる．第 5 章の最終部分では磁性 MAX 相の今後の展開・展望についても議論されている．本論文の研究で Cr_2GeC のマンガン置換系で室温付近のキュリー温度をもつ物質が見出されたが、実用に供するにはキュリー温度、自発磁化ともに不足しており、磁性を強化する必要がある．そのための展望として、非平衡相のマンガン系や鉄系の MAX 相の合成を試みることや、組成式 $\text{Mn}_{n+1}\text{AX}_n$ の n の値を増やすことによる次元性のコントロールの可能性が議論されている．</p> <p>第 6 章はまとめであり、本論文で得られた成果について要約している．総じてクロム系の MAX 相は相関電子金属であり、マンガン置換系も含めて、それらの磁性は 2 次元的な電子状態を持つ低次元金属の遍歴電子磁性として理解されるべきであると総括されている．</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、MAX 相とよばれる層状遷移金属炭化物・窒化物で磁性を発現させること、すなわち「磁性 MAX 相」を実現することを目的に、クロムを含む MAX 相化合物およびそのマンガン置換系に対して、その平衡相バルク試料の磁性を系統的に調べたものである。得られた主な成果は以下のとおりである。

1. 存在が知られているクロムを含む平衡相 MAX 相炭化物 Cr_2GeC , Cr_2GaC , Cr_2AlC の磁性を系統的に調べ、それらが関連電子金属の交換増強パウリ常磁性体であることを明らかにした。この 3 物質の中では Cr_2GeC が最も交換増強されており、 Cr_2AlC が最も磁気不安定点から遠いことも明らかにした。特に、 Cr_2GeC が強磁性量子臨界点に近いことも指摘された。

2. 存在が知られている唯一のクロム MAX 相窒化物である Cr_2GaN の磁性も詳しく調べ、その基底状態がスピン密度波状態であることを明らかにした。これは MAX 相で見つかった初めての磁気基底状態である。また、バンド計算の結果に基づき、スピン密度波状態の起源として、2 次元的なフェルミ面のネルディングの可能性が指摘された。

3. クロムを含む MAX 相炭化物 (Cr_2GeC , Cr_2GaC , Cr_2AlC) に対して、マンガンの置換効果を調べた。その結果、マンガン置換に対する磁気的な応答が系によって異なることが明らかにされた。すなわち、 Cr_2GeC のクロムサイトをマンガンで置換すると、強磁性が誘起され、キュリー点、自発磁化は伴にマンガン組成にほぼ比例して増大する。 Cr_2GaC のクロムサイトをマンガンで置換すると Ge 系とは対照的に反強磁性相関が発達するが、 Cr_2GaN のように長距離磁気秩序を示すには至らない。 Cr_2AlC ではマンガンをドーピングしても交換増強は観測されない。特に Cr_2GeC のマンガン置換系のキュリー温度は室温近くまで及び、室温での磁性 MAX 相の実現の第一歩となる成果である。

以上、本研究は MAX 相の磁性を初めて系統的に取り扱ったものであり、その磁性は 2 次元的な電子状態を持つ低次元金属の遍歴電子磁性として理解されるべきであることが明らかにされた。MAX 相の磁性は、近年、世界的にも注目を集めている分野であるが、本論文はその中でも磁性を正面から取扱った先駆的なものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 27 年 2 月 20 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

要旨公開可能日：平成 27 年 6 月 23 日以降